

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239376

(P2000-239376A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 G 69/44		C 0 8 G 69/44	4 J 0 0 1
C 0 9 B 67/20		C 0 9 B 67/20	L 4 J 0 3 7
C 0 9 D 17/00		C 0 9 D 17/00	

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-40757	(71) 出願人	000003322 大日本塗料株式会社 大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号
(22) 出願日	平成11年2月19日(1999.2.19)	(72) 発明者	青木 隆一 栃木県那須郡西那須野町四区町743-61
		(72) 発明者	佐々木 博治 栃木県那須郡西那須野町下永田7-1414-46
		(72) 発明者	常田 和義 栃木県那須郡西那須野町下永田1-981
		(74) 代理人	100059959 弁理士 中村 稔 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性塗料用顔料分散剤の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水性塗料に用いられる、顔料の分散性を向上させるために使用されかつ顔料に対する選択性の少ない顔料分散剤を提供する。

【解決手段】 主鎖にエステル基及びアミド基を含有するポリエステルポリアミド樹脂からなる顔料分散剤用樹脂。また、この樹脂を中和することによって、水性塗料用の顔料分散剤として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖にエステル基及びアミド基を含有するポリエステルポリアミド樹脂からなる顔料分散剤用樹脂。

【請求項2】 ポリエステルポリアミド樹脂が、1分子中に2個以上のアミド基を有し、かつ酸価15～150 mg KOH/g及び重量平均分子量3000～8000を有する、請求項1に記載の顔料分散剤用樹脂。

【請求項3】 請求項2に記載のポリエステルポリアミド樹脂の中和物からなることを特徴とする水性塗料用の顔料分散剤。

【請求項4】 水性塗料用の顔料分散剤の製造方法であって、以下の工程、

(1) 水酸基価が25～250 mg KOH/gのポリエステル樹脂と、多塩基酸の酸無水物とを反応させて、酸価が40～300 mg KOH/gの変性ポリエステル樹脂を製造する工程、

(2) 該変性ポリエステル樹脂と、1分子中に2個以上のアミノ基を含有するポリアミン化合物とを反応させて、1分子中に2個以上のアミド基を有し、かつ酸価15～150 mg KOH/g及び重量平均分子量3000～80000のポリエステルポリアミド樹脂を製造する工程、及び

(3) 該ポリエステルポリアミド樹脂を中和させる工程、を含有することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性塗料を調製する際に、顔料の分散性を向上させるために好適に使用される顔料分散剤用の樹脂、該樹脂を使用した顔料分散剤、及びその顔料分散剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から顔料を配合した水性塗料は、分散効率の観点から、顔料を予め顔料分散剤存在下で、高濃度で水性媒体中に安定に分散させて、その水性顔料分散液を、顔料成分を除いた水性塗料成分と混合分散させて塗料調製されている。

【0003】一方、顔料分散剤は、顔料の塗料中での凝集や沈殿、またそれが原因で生じる塗膜の光沢低下、色分かれ等の塗膜外観の欠陥を防止するために配合されている。

【0004】従来、顔料分散剤としては、低分子量の界面活性剤が主として利用されているが、分子量が低いため、顔料の分散安定性が不十分であるだけでなく、塗膜中に残存し、それが溶出し、耐水性、耐食性等に悪影響を与えるという問題点があった。

【0005】そこで、最近では、高分子量の樹脂を使用した顔料分散剤が利用されるようになってきている。このような顔料分散剤として、水性塗料で使用されるバインダー樹脂の一部を有機溶剤に溶解させた樹脂液が一般

的に使用されている。そのため、水性塗料中に比較的多くの有機溶剤が含まれることになり、環境汚染や、省資源の観点から問題あった。また、高分子量樹脂を使用した顔料分散剤も開発されつつあるが、いずれも顔料の選択性に問題があり、広範囲の多くの顔料に対して、その顔料の分散性を向上させるような顔料分散剤は、いまだ開発されていないのが実状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、従来の顔料分散剤の問題点を克服し、塗膜の耐水性等に悪影響及ぼすことなく、また有機溶剤を使用しないか、また使用しても少量で済み、更に顔料に対する選択性の少ない、水性塗料用に好適に適用できる顔料分散剤を提供することを目的とする。

【0007】

【発明の課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、主鎖にエステル基及びアミド基を含有する高分子量のポリエステルポリアミド樹脂の中和物を顔料分散剤として使用することにより、顔料選択性が少なくかつ高光沢等の優れた塗膜を形成することができるという知見を得た。本発明は、かかる知見に基づき完成させたものである。

【0008】即ち、本発明は、以下の発明に関するものである。

(1) 主鎖にエステル基及びアミド基を含有するポリエステルポリアミド樹脂を含有することを特徴とする顔料分散剤用樹脂。

(2) 上記ポリエステルポリアミド樹脂が、1分子中に2個以上のアミド基を有し、かつ酸価15～150 mg KOH/g及び重量平均分子量3000～80000を有する上記(1)の顔料分散剤用樹脂。

(3) 上記(2)に記載のポリエステルポリアミド樹脂の中和物からなることを特徴とする水性塗料用の顔料分散剤。

(4) 水性塗料用の顔料分散剤の製造方法であって、以下の工程、(a) 水酸基価が25～250 mg KOH/gのポリエステル樹脂と多塩基酸の酸無水物とを反応させて、酸価が40～300 mg KOH/gの変性ポリエステル樹脂を製造する工程、(b) 該変性ポリエステル樹脂と1分子中に2個以上のアミノ基を含有するポリアミン化合物とを反応させて、1分子中に2個以上のアミド基を有し、かつ酸価15～150 mg KOH/g及び重量平均分子量3000～80000を有するポリエステルポリアミド樹脂を製造する工程、及び(c) 該ポリエステルポリアミド樹脂を中和させる工程、を含有することを特徴とする方法。

【0009】

【発明の実施形態】以下、本発明について、詳細に説明する。

【0010】本発明の顔料分散剤用の樹脂は、主鎖にエ

ステル基及びアミド基を含有するポリエステルポリアミド樹脂からなり、好適には、1分子中に2個以上、好ましくは、5～150個、更に好ましくは、10～50個のアミド基を有し、かつ酸価、例えば、15～150mg KOH/g、好ましくは、25～100mg KOH/gでかつ重量平均分子量、例えば、3000～8000、好ましくは、8000～30000を有する樹脂である。

【0011】この様なポリエステルポリアミド樹脂は、代表的には、以下に説明する工程からなる方法により製造される。

(第1工程) 水酸基価が、25～250mg KOH/g、好ましくは、40～180mg KOH/gのポリエステル樹脂と、多塩基酸の酸無水物とを反応させて、変性ポリエステル樹脂を製造する。

【0012】なお、酸無水物で変性する前の出発原料であるポリエステル樹脂の水酸基価が、25mg KOH/g未満の場合、前記高酸価の変性ポリエステル樹脂が得られ難くなり、逆に水酸基価が、250mg KOH/gを越える場合、高分子量化が困難になり、後述するポリアミン化合物との反応により得られる顔料分散剤の顔料分散性能が不十分となる傾向にある。

【0013】このような、出発原料であるポリエステル樹脂は、ポリオールと多塩基酸又はその酸無水物、更に必要に応じて分子量調整剤である一塩基酸とを併用して、常法に従って脱水縮合反応させることにより得られる。

【0014】なお、前記ポリオールとしては、通常塗料用ポリエステル樹脂の合成に使用されている各種脂肪族や脂環式、芳香族のアルコール類等が特に制限なく使用可能である。具体的には、エチレングリコールや、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、シクロヘキサジメタノール、ジヒドロメチルベンゼン、ジメチロールプロパン酸、ジメチロールブタン酸、ポリカプロラクトンジオール、ビスフェノールA、ビスフェノール-ジヒドロキシエチルエーテルなどが代表的なものとして挙げられる。前記多塩基酸又はその酸無水物としては、通常塗料用ポリエステル樹脂の合成に使用されている各種多塩基酸又はその酸無水物が特に制限なく使用可能である。具体的には、コハク酸や、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の飽和多塩基酸あるいはこれらの酸無水物；フタル酸や、ピロメリット酸、トリメリット酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和多塩基酸あるいはこれらの酸無水物などが代表的なものとして挙げられる。出発原料のポリエステル樹脂の重量平均分子量は、例えば、350～5000、好ましくは、450～2000が好適である。

【0015】出発原料のポリエステル樹脂を変性する多

塩基酸の酸無水物としては、前述のポリエステル樹脂の合成に使用される多塩基酸の酸無水物が同様に使用可能である。ポリエステル樹脂と多塩基酸の酸無水物との反応により形成される変性ポリエステル樹脂は、両者を例えば、120～200℃で、10～90分間加熱反応させることにより得られる。多塩基酸の酸無水物で変性したポリエステル樹脂は、酸価が、例えば、40～300mg KOH/g、好ましくは、60～200mg KOH/gが適当である。

【0016】なお、酸価が40mg KOH/g未満であると、本発明の分散剤用樹脂中へのアミド基の導入量が少なくなるため、顔料分散剤としての機能が低下し易く、逆に300mg KOH/gを越えると得られる塗膜の耐水性等が低下する傾向にある。

(第2工程) 第2工程では、第1工程で得られた多塩基酸の酸無水物で変性したポリエステル樹脂と、1分子中に2個以上のアミノ基を含有するポリアミン化合物とを反応させることにより、主鎖にエステル基とアミド基とを含有するポリエステルポリアミド樹脂を製造する。

【0017】なお、1分子中に2個以上のアミノ基を含有するポリアミン化合物としては、エチレンジアミンや、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、トリアミノプロパン等の脂肪族ポリアミン；フエニレンジアミンや、キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ポリアミン；その他ポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、トリエチレングリコールジアミン、トリプロピレングリコールジアミンなどが代表的なものとして挙げられる。

【0018】ポリエステルポリアミド樹脂は、前述の変性ポリエステル樹脂とポリアミン化合物とを反応させて、アミド基を1分子中に2個以上、好ましくは、5～150個、更に好ましくは、10～50個有し、かつ酸価が、例えば、15～150mg KOH/g、好ましくは、25～100mg KOH/gであり、重量平均分子量が、例えば、3000～8000、好ましくは、8000～30000であるようなポリエステルポリアミド樹脂が適当である。

【0019】なお、アミド基が1分子中1個以下の場合には、顔料分散性能が悪く、150個を越えると、耐水性、耐候性等が低下する傾向にある。また酸価が15mg KOH/g未満の場合は、水性塗料中に安定に分散し難くなり、酸価が150mg KOH/gを越えると、耐水性等が低下する傾向にある。

【0020】また、重量平均分子量が3000未満の場合は、顔料分散安定性が低下し、重量平均分子量が8000を越えると、水分散性が低下する傾向がある。

【0021】本発明の顔料分散剤用樹脂としては、以上説明した第1工程と第2工程から製造されるポリエステルポリアミド樹脂が好適である。

【0022】本発明において、このようなポリエステルポリアミド樹脂を水性塗料用の顔料分散剤として使用する場合には、水に溶解もしくは安定に分散するよう中和剤にて中和することが好適である。

【0023】中和剤としては、例えば、エタノールアミンなどの第1級アミン；ジエタノールアミンなどの第2級アミン；トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどの第3級アミン；水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；アンモニア等が代表的なものとして挙げられる。

【0024】中和処理は、前述のポリエステルポリアミド樹脂又はその溶液に、中和剤もしくはその水溶液を加えて常法に従って容易に行うことが出来る。中和剤は、樹脂中の酸基1当量に対して、例えば、0.2～2.0当量、好ましくは、0.5～1.5当量となる使用量が適当である。

【0025】本発明のポリエステルポリアミド樹脂の中和物からなる顔料分散剤は、水性塗料用として使用する場合、水で希釈して固形分が例えば、20～60重量％、好ましくは、30～45重量％の顔料分散剤の水分散液として使用するのが望ましい。

【0026】本発明の顔料分散剤を使用した、水性塗料用の水性顔料分散液は、顔料と顔料分散剤の水分散液、更に必要に応じて、水や少量の界面活性剤、保護コロイド等を加え、この混合物をボールミルや、ロールミル、アトライター、ペイントシェーカーなどの分散装置により分散させることによって調製することができる。

【0027】なお、顔料と顔料分散剤との混合割合は、顔料の種類や、水性塗料の種類等により任意に最適割合を決めればよいが、通常顔料100重量部当たり、例えば、1～2000重量部、好ましくは、3～500重量部が適当である。また、水性顔料分散液中における顔料の含有量は、例えば、2～90重量％、好ましくは、10～60重量％が適当である。

【0028】使用される顔料としては、通常塗料用に利用されている顔料が特に制限なく使用できる。具体的には、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、群青、黄鉛、硫化亜鉛、コバルトブルー、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の無機系顔料；アルミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛粉等の金属粉顔料；ニトロソ系、ニトロ系、フタロシアニン系、アゾ系、縮合多環系等の有機顔料などが代表的なものとして挙げられる。

【0029】このようにして得られる、高濃度の顔料を含む水性顔料分散液は、ポリエステル樹脂や、アクリル樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリブタジエン樹脂等の従来から公知の水溶性樹脂や、水分散性樹脂、エマルジョン樹脂と混和性がよく、いずれの樹脂から成る水性塗料の着色に広く使用することができる。なお、水性顔料分散液の水性塗料に対する配合割合は、顔料の種類や要求される着色程度等に依存し広範囲

で変えることが可能であるが、一般的には水性塗料の樹脂分100重量部に対し、水性顔料分散液は、例えば、10～1000重量部の範囲で配合するのが適当である。

#### 【0030】

【実施例】以下、本発明について、実施例及び比較例により更に詳細に説明する。なお、実施例、比較例における「部」、「％」は、重量基準で示す。

#### 実施例1

攪拌機、温度計、及び分水器を備えた容器に、1, 6-ヘキサンジオール330.4部と、ネオペンチルグリコール72.8部、ジメチロールプロパン酸98部、セバシン酸282.8部、イソフタル酸232.4部を仕込み、150℃まで、1時間かけて昇温した後、230℃まで5時間かけて生成水を除去しながら、昇温した。同温度で酸価(JIS K 6901 4.3に基づいて測定)が50mg KOH/gになるまで脱水縮合反応を続け、水酸基価(JIS K 0070 7に基づいて測定)180mg KOH/gのポリエステル樹脂(重量平均分子量(ASTM D3536-91に基づいて測定)1000)を製造した。次いで、150℃まで冷却した後、無水コハク酸200部を加えた。反応温度を170℃になるように1時間かけて昇温し、酸価120mg KOH/gになるまで反応を続け変性ポリエステル樹脂を製造した。

【0031】次いで、130℃まで冷却した後、トリエチレングリコールジアミン135部を添加した。添加後、220℃まで3時間かけて生成水を除去しながら昇温し、更に同温で2時間反応し、1分子中のアミド基数(理論計算値)12個、酸価40mg KOH/g、及び重量平均分子量(ASTM D3536-91に基づいて測定)20000のポリエステルポリアミド樹脂を製造した。該樹脂溶液を150℃に冷却し、エチレングリコールモノブチルエーテル100部で希釈し、更に80℃でn-ブタノール50部を加えた後、中和剤としてのN, N-ジメチルエタノールアミン68部と脱イオン水2200部とを添加し、ポリエステルポリアミド樹脂の中和物を含む顔料分散剤の水分散液を得た。該水分散液は、pH 7.3を有しかつ不揮発分35％を有する透明液であった。

#### 【0032】実施例2

攪拌機、温度計、及び分水器を備えた容器に、1, 6-ヘキサンジオール177部と、ネオペンチルグリコール104部、ジメチロールプロパン酸85部、ダイマー酸560部、イソフタル酸166部を仕込み、150℃まで1時間かけて昇温した後、230℃まで5時間かけて生成水を除去しながら昇温した。同温度で酸価が40mg KOH/gになるまで脱水縮合反応を続け、水酸基価130mg KOH/gのポリエステル樹脂(重量平均分子量1200)を製造した。次いで、150℃まで冷却



した後、無水コハク酸180部を加えた。反応温度を170℃になるように1時間かけて昇温し、酸価110mg KOH/gになるまで反応を続け、変性ポリエステル樹脂を製造した。次いで、130℃まで冷却した後、メタキシレンジアミン110部添加した。添加後、220℃まで3時間かけて生成水を除去しながら昇温し、更に同温で2時間反応し、1分子中のアミド基数15個、酸価35mg KOH/g、及び重量平均分子量30000のポリエステルポリアミド樹脂を製造した。該樹脂溶液を150℃に冷却し、エチレングリコールモノブチルエーテル120部で希釈し、更に、80℃でn-ブタノール100部を加えた後、中和剤としてのN,N-ジメチルエタノールアミン60部と脱イオン水2000部を添加し、ポリエステルポリアミド樹脂の中和物からなる顔料分散剤の水分散液を得た。該水分散液は、pH7.3及び不揮発分36%を有する透明液であった。

#### 実施例3

攪拌機、温度計及び分水器を備えた容器に、ポリカプロラクトンジオール(「プラクセル205U」：ダイセル化学工業製商品名)530部と、ネオペンチルグリコール104部、ジメチロールプロパン酸67部、アジピン酸146部、イソフタル酸83部を仕込み、150℃まで1時間かけて昇温した後、230℃まで5時間かけて生成水を除去しながら昇温した。同温度で酸価が37mg KOH/gになるまで脱水縮合反応を続け、水酸基価125mg KOH/gのポリエステル樹脂(重量平均分子量1300)を製造した。次いで、150℃まで冷却した後、無水コハク酸150部を加えた。反応温度170℃になるように1時間かけて昇温し、酸価110mg KOH/gになるまで反応を続け、変性ポリエステル樹脂を製造した。次いで、130℃まで冷却した後、トリプロピレングリコールジアミン150部を添加した。添加後、220℃まで3時間かけて生成水を除去しながら昇温し、更に、220℃で2時間反応し、1分子中のアミド基数10個、酸価40mg KOH/g、及び重量平均分子量25000を有するポリエステルポリアミド樹脂を製造した。該樹脂溶液を150℃に冷却し、エチレングリコールモノブチルエーテル150部で希釈し、更に、80℃でn-ブタノール50部を加えた後、中和剤としてのN,N-ジメチルエタノールアミン65部と脱イオン水1500部を添加して、ポリエステルポリアミド樹脂の中和物からなる顔料分散剤の水分散液を得た。該水分散液は、pH8.2及び不揮発分40%を有する透明液であった。

#### 【0033】実施例4

攪拌機、温度計、及び分水器を備えた容器に、「プラクセル205U」150部と、ジメチロールブタン酸50部、アジピン酸219部、ネオペンチルグリコール104部、1,6-ヘキサンジオール59部を仕込み、150℃まで1時間かけて昇温した後、230℃まで5時間

かけて生成水を除去しながら昇温した。同温度で酸価が37mg KOH/gになるまで脱水反応を続け、水酸基価125mg KOH/gのポリエステル樹脂(重量平均分子量1300)を製造した。次いで、150℃まで冷却した後、無水フタル酸150部を加えた。反応温度を1時間かけて180℃になるように昇温し、酸価115mg KOH/gになるまで反応を続け、変性ポリエステル樹脂を製造した。次いで、130℃まで冷却した後、トリプロピレングリコールジアミン112部を添加した。添加後、220℃まで3時間かけて生成水を除去しながら昇温し、更に、220℃で2時間反応し、1分子中のアミド基数11個、酸価40mg KOH/g、及び重量平均分子量15000を有するポリエステルポリアミド樹脂を製造した。該樹脂を150℃に冷却し、エチレングリコールモノブチルエーテル55部で希釈し、更に、80℃でn-ブタノール30部を加えた後、中和剤としてのN,N-ジメチルエタノールアミン43部と脱イオン水1300部を添加し、ポリエステルポリアミド樹脂の中和物からなる顔料分散剤の水分散液を得た。該水分散液は、pH8.0及び不揮発分35%を有する透明液であった。

#### 【0034】比較例1

還流冷却器及び攪拌機を備えた反応器に、ブチルセロソルブ45部を加え、攪拌しながら100℃に加温した。次に、メチルメタクリレート20部とブチルアクリレート25部、ヒドロキシエチルメタアクリレート2.5部、アクリル酸2.5部、t-ブチルペロキシ-2-エチルヘキサノエート1.5部の混合溶液を、同温で3時間かけて滴下し、その後105℃に昇温し、2時間維持し、反応を終了させた。次に、60℃まで冷却した後、N,N-ジメチルエタノールアミン1.8部と脱イオン水85部の混合液を60℃で1時間で加えた。

【0035】得られたアクリル樹脂(酸価47mg KOH/g)水分散液は、pH8.0及び不揮発分50%を有する透明液であった。

#### 比較例2

攪拌機、温度計、及び分水器を備えた容器に、1,6-ヘキサンジオール177部とネオペンチルグリコール104部、ジメチロールプロパン酸40部、ダイマー酸560部、イソフタル酸166部を仕込み、150℃まで1時間かけて昇温した後、230℃まで5時間かけて生成水を除去しながら昇温した。同温度で酸価20mg KOH/gになるまで脱水縮合反応を続け、ポリエステル樹脂(重量平均分子量3500)を製造した。次いで、150℃まで冷却した後、無水コハク酸65部を加えた。反応温度を170℃になるように1時間かけて昇温し、酸価35mg KOH/gになるまで反応を続け、変性ポリエステル樹脂を製造した。次いで、80℃に冷却し、エチレングリコールモノブチルエーテル120部で希釈し、更に、80℃でn-ブタノール60部を加えた後、

中和剤としてのN，N-ジメチルエタノールアミン45部と脱イオン水1700部を添加し、ポリエステル樹脂の中和剤からなる水分散液を得た。該水分散液は、pH 7.3及び不揮発分40%を有する透明液であった。

【0036】参考例1～12

上記実施例及び比較例で得た水分散液及び顔料を表1～2に記載した配合割合（単位「部」）で混合し、水を加え、ペイントシェーカー分散機を用いて2時間分散を行

って、顔料水分散液を得た。該顔料水分散液の性状を表1～2に示した。次に、市販の水性アクリル－メラミン樹脂系クリアー塗料に顔料分散液を表1～2に記載した配合割合（単位「部」）で混合した後、6ミル・アプリケーションでガラス板に塗布し、続いて150℃で20分間加熱し、着色塗膜を得た。該塗膜の表面光沢を表1～2に示した。

【0037】表1

	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5	参考例 6	参考例 7
＜顔料水分散液の配合＞							
実施例1	10	10	10				
実施例2				10	10		
実施例3						10	
実施例4							10
酸化チタン白	100						
カーボンブラック		5		5			
フタロシアニンブルー			15		15	15	15
＜顔料水分散液の性状＞							
粒度 (μm) 注1	5>	5>	5>	5>	5>	5>	5>
分散安定性注2	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
混色安定性注3	良好						
＜塗料配合＞							
クリアー塗料	100	100	100	100	100	100	100
顔料水分散液	200	30	40	30	40	40	40
＜塗膜表面光沢＞注4	94	94	90	95	93	93	93

【0038】表2

	参考例8	参考例9	参考例10	参考例11	参考例12
〈顔料水分散液の配合〉					
比較例1	10	10	10		
比較例2				10	10
酸化チタン白	100			100	
カーボンブラック		5			
フタロシアニンブルー			15		15
〈顔料水分散液の性状〉					
粒度 (μm) 注1	5>	20	15	5>	15
分散安定性注2	良好	不良	不良	良好	不良
混色安定性注3	色分かれ				
〈塗料配合〉					
クリアー塗料	100	100	100	100	100
顔料水分散液	200	30	40	200	40
〈塗膜表面光沢〉注4	82	70	74	90	80

【0039】注1) JIS K 5400 A法に基づく。

【0040】注2) 室温で2週間放置後、顔料水分散液の分散状態を初期のものと比較して、沈降分離などの有無を観察。

【0041】注3) 参考例1と2の顔料水分散液をそれぞれ顔料濃度が1容量%になるまで脱イオン水で希釈し、次に酸化チタン白とカーボンブラックの容量比が8/2になるように混合し、このものを試験管に入れ、室温で2日間静置した後、色分け状態を観察。参考例8と9の顔料水分散液についても同様にして混合し、色分け状態を観察。

注4) 60度鏡面反射率

表1～2からも明らかな通り、本発明の顔料分散剤を使

用した参考例1～参考例7の顔料水分散液は、いずれも顔料分散安定性がよく、色分けもなかった。また、それらの顔料水分散液を配合して製造した塗料の塗膜は高光沢であった。

【0042】一方、従来のアクリル樹脂系顔料分散剤を使用した参考例8～参考例10及びアミド基を含有しないポリエステル系顔料分散剤を使用した参考例11、参考例12は、いずれ顔料選択性があった。

【0043】

【発明の効果】本発明の顔料分散剤は、有機溶剤の使用量が少なく済み、また、顔料の分散性に優れ、かつ顔料に対する選択性が少なく、水性塗料用に好適に利用できる。

【手続補正書】

【提出日】平成12年6月2日(2000.6.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 水性塗料用顔料分散剤の製造方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性塗料用顔料分散剤の製造方法であって、以下の工程、

(1) 水酸基価が25～250mg KOH/gのポリエステル樹脂と、多塩基酸の酸無水物とを反応させて、酸価が40～300mg KOH/gの変性ポリエステル樹脂を製造する工程、

(2) 該変性ポリエステル樹脂と、1分子中に2個以上のアミノ基を含有するポリアミン化合物とを反応させて、1分子中に2個以上のアミド基を有し、かつ酸価15～150mg KOH/g及び重量平均分子量3000～80000のポリエステルポリアミド樹脂を製造する

工程、及び

含有することを特徴とする方法。

(3) 該ポリエステルアミド樹脂を中和させる工程、を

---

フロントページの続き

(72)発明者 外村 貞一

神奈川県大和市草柳1-10-7

Fターム(参考) 4J001 DA03 EB75 EC04 EC05 EC07  
EC45 EC46 EC47 EC48 EC54  
EC77 EC86 GD06 JA17 JA20  
JB01 JB16

4J037 AA02 AA05 AA06 AA08 AA09  
AA10 AA11 AA13 AA15 AA17  
AA22 AA30 CC24 CC27 DD04  
DD24 EE08 EE28 EE43 FF15



No. Publication No.

Title

1. 2000 - 239376 PRODUCTION OF PIGMENT DISPERSANT FOR AQUEOUS PAINT

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-239376

(43)Date of publication of application : 05.09.2000

(51)Int. CI.

C08G 69/44

C09B 67/20

C09D 17/00

(21)Application number : 11-040757 (71)Applicant : DAINIPPON TORYO CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1999 (72)Inventor : AOKI RYUICHI  
SASAKI HIROJI  
TOKIDA KAZUYOSHI  
TONOMURA SADAICHI

## (54) PRODUCTION OF PIGMENT DISPERSANT FOR AQUEOUS PAINT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject pigment dispersant having no negative effect on waterproofness of coatings and little selectivity for pigments and capable of forming coatings excellent in glossiness and the like by reacting a polyester resin with a polybasic acid anhydride and the resultant with a polyamine compound.

SOLUTION: This method comprises reacting a polyester resin having 25-250 mgKOH/g hydroxy number with a polybasic acid anhydride to obtain a modified polyester resin having 40-300 mgKOH/g acid value. The modified polyester resin is reacted with a polyamine compound (e.g. ethylenediamine) having  $\geq 2$  amino groups in a molecule to obtain a polyesterpolyamide resin having 15-150 mgKOH/g acid value and 3,000-8,000 weight-average molecular weight. The pigment dispersant is obtained by neutralization of the polyesterpolyamide resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.05.1999

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection][Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration][Date of final disposal for  
application].

[Patent number] 3100585

[Date of registration] 18.08.2000

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection][Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

JAPANESE

[JP,2000-239376,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE  
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Resin for pigment agents which becomes a principal chain from polyester polyamide resin containing an ester group and an amide group.

[Claim 2] Resin for pigment agents according to claim 1 with which polyester polyamide resin has two or more amide groups in 1 molecule, and has the acid number 15 - 150 mgKOH/g, and weight average molecular weight 3000-80000.

[Claim 3] A pigment agent for water paints characterized by consisting of a neutralization object of polyester polyamide resin according to claim 2.

[Claim 4] It is the manufacture method of a pigment agent for water paints. The following production processes and (1) hydroxyl value Polyester resin of 25 - 250 mgKOH/g, A production process and (2) this denaturation polyester resin with which an acid anhydride of polybasic acid is made to react, and the acid number manufactures denaturation polyester resin of 40 - 300 mgKOH/g, A polyamine compound which contains two or more amino groups in 1 molecule is made to react. A method characterized by containing a production process which has two or more amide groups in 1 molecule, and manufactures the acid number 15 - 150 mgKOH/g, and polyester polyamide resin of weight average molecular weight 3000-80000, and a production process which neutralizes (3) this polyester polyamide resin.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] In case it prepares a water paint, this invention relates to the pigment agent which used the resin for pigment agents used suitably, and this resin, and the manufacture method of the pigment agent in order to raise the dispersibility of a pigment.

[0002]

[Description of the Prior Art] From a viewpoint of distributed effectiveness, the water paint which blended the pigment from the former makes stability distribute a pigment in aqueous media by high concentration under pigment agent existence beforehand, and carries out mixed distribution of the watercolor pigment dispersion liquid with the water paint component except a pigment component, and coating preparation is carried out.

[0003] On the other hand, the pigment agent is blended in order to prevent the defect of paint film appearance, such as condensation in the coating of a pigment, precipitate and a gloss fall of the paint film which it produces owing to, and color separation.

[0004] Conventionally, as a pigment agent, although the surfactant of low molecular weight was mainly used, since molecular weight was low, it remained in the paint film, it was eluted not only the distributed stability of a pigment is inadequate, but, and there was a trouble of having a bad influence on a water resisting property, corrosion resistance, etc.

[0005] So, recently, the pigment agent which used the resin of the amount of macromolecules is used increasingly. Generally the resin liquid made to dissolve some binder resin used with a water paint in an organic solvent as such a pigment agent is used. Therefore, comparatively many organic solvents will be contained in a water paint, and it was problematic from environmental pollution and a viewpoint of saving resources. Moreover, although the pigment agent which used the amount resin of macromolecules is also being developed, the actual condition is that a pigment agent which all have [ pigment agent ] a problem in the selectivity of a pigment and raises the dispersibility of the pigment to the pigment of wide range many is not yet developed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] therefore, this invention -- the trouble of the conventional pigment agent -- conquering -- the water resisting property of a paint film etc. -- bad influence \*\*\*\*\* -- even if there are nothings and it uses it, not using an organic solvent, it is little, ends and aims at offering a pigment agent applicable suitable for water paints with still less selectivity over a pigment.

[0007]

[The means for solving a technical problem of invention] this invention person etc. acquired the knowledge that pigment selectivity could form the paint film which was [ high gloss ] excellent few, by using the neutralization object of the polyester polyamide resin of the amount of macromolecules containing an ester group and an amide group for a principal chain as a pigment agent, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve said technical problem. This invention is completed based on this knowledge.

[0008] That is, this invention relates to the following invention.

(1) Resin for pigment agents characterized by containing the polyester polyamide resin which contains an ester group and an amide group in a principal chain.



(2) Resin for pigment agents of the above (1) with which the above-mentioned polyester polyamide resin has two or more amide groups in 1 molecule, and has the acid number 15 - 150 mgKOH/g, and weight average molecular weight 3000-80000.

(3) The pigment agent for water paints characterized by becoming the above (2) from the neutralization object of the polyester polyamide resin of a publication.

(4) It is the manufacture method of the pigment agent for water paints, and they are the following production processes and (a). A hydroxyl value makes the polyester resin of 25 - 250 mgKOH/g, and the acid anhydride of polybasic acid react. The production process at which the acid number manufactures the denaturation polyester resin of 40 - 300 mgKOH/g, (b) This denaturation polyester resin and the polyamine compound which contains two or more amino groups in 1 molecule are made to react. The production process which manufactures the polyester polyamide resin which has two or more amide groups in 1 molecule, and has the acid number 15 - 150 mgKOH/g, and weight average molecular weight 3000-80000, And (c) Method characterized by containing the production process which neutralizes this polyester polyamide resin.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to details.

[0010] from the polyester polyamide resin with which the resin for the pigment agents of this invention contains an ester group and an amide group in a principal chain -- becoming -- suitable -- the inside of 1 molecule -- two or more pieces -- desirable -- 5-150 pieces -- further -- desirable -- 10-50 amide groups -- having -- and the acid number, for example, 15 - 150 mgKOH/g, -- desirable -- 25 - 100 mgKOH/g -- and they are weight average molecular weight, 3000-80000, and resin which has 8000-30000 preferably. [ for example, ]

[0011] Typically, such polyester polyamide resin is manufactured by the method of consisting of a production process explained below.

(The 1st production process) 25 to 250 mgKOH/g, preferably, a hydroxyl value makes the polyester resin of 40 - 180 mgKOH/g, and the acid anhydride of polybasic acid react, and manufactures denaturation polyester resin.

[0012] In addition, when the hydroxyl value of the polyester resin which is the start raw material before denaturalizing with an acid anhydride becomes [ the denaturation polyester resin of said high acid number ] is hard to be obtained in the case of less than 25 mgKOH/g and a hydroxyl value exceeds 250 mgKOH/g conversely, the orientation which becomes inadequate [ the pigment content powder engine performance of the pigment agent which becomes difficult and is obtained by the reaction with the polyamine compound mentioned later ] has macromolecule quantification.

[0013] The polyester resin which is such a start raw material uses together further polyol, polybasic acid or its acid anhydride, and the monobasic acid that is a regulator if needed, and is obtained by carrying out a dehydration condensation reaction according to a conventional method.

[0014] In addition, as said polyol, the alcohols of the various aliphatic series usually used for composition of the polyester resin for coatings, or alicyclic and aromatic series etc. are [ that there is especially no limit ] usable. Specifically, ethylene glycol, a diethylene glycol and neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, a dimethylol propane, trimethylol propane, cyclohexane dimethanol, dihydromethylbenzene, dimethylol propanoic acid, dimethylol butanoic acid, the poly caprolactone diol, bisphenol A, bisphenol-dihydroxy ethyl ether, etc. are mentioned as a typical thing. As said polybasic acid or its acid anhydride, the various polybasic acid usually used for composition of the polyester resin for coatings or the acid anhydride of those is [ that there is especially no limit ] usable. Specifically, partial saturation polybasic acid or these acid anhydrides, such as saturation polybasic acid, such as a succinic acid, and an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, or these acid-anhydride; phthalic acids, and pyromellitic acid, trimellitic acid, a maleic acid, a citraconic acid, an itaconic acid, a fumaric acid, etc. are mentioned as a typical thing. the weight average molecular weight of the polyester resin of a start raw material -- 350-5000 -- 450-2000 are suitable preferably. [ for example, ]

[0015] As an acid anhydride of the polybasic acid which denaturalizes the polyester resin of a start raw material, the acid anhydride of the polybasic acid used for composition of the above-mentioned polyester resin is usable similarly. The denaturation polyester resin formed of the reaction of polyester resin and the acid anhydride of polybasic acid is obtained by being 120-200 degrees C and

carrying out the pyrogenetic reaction of both for 10 - 90 minutes. The polyester resin which denaturalized with the acid anhydride of polybasic acid has 60 - 200 mgKOH/g suitable for the acid number preferably 40 to 300 mgKOH/g, for example.

[0016] In addition, since the amount of installation of the amide group to the inside of the resin for dispersants of this invention decreases that the acid number is less than 40 mgKOH/g, it is in the orientation for the function as a pigment agent to tend to fall and for the water resisting property of the paint film which will be obtained if 300 mgKOH/g is exceeded conversely etc. to fall.

(The 2nd production process) At the 2nd production process, the polyester polyamide resin which contains an ester group and an amide group in a principal chain is manufactured by making the polyester resin which denaturalized with the acid anhydride of the polybasic acid obtained at the 1st production process, and the polyamine compound which contains two or more amino groups in 1 molecule react.

[0017] in addition -- as the polyamine compound which contains two or more amino groups in 1 molecule -- aromatic series polyamine [, such as aliphatic series polyamine; phenylenediamines, such as ethylenediamine, trimethylene diamine and a tetramethylenediamine, pentamethylene diamine, and a triamino propane, and xylene diamine diamino diphenylmethane, ]; -- in addition to this, polyoxy ethylenediamine, polyoxy propylenediamine, triethylene glycol diamine, tripropylene glycol diamine, etc. are mentioned as a typical thing.

[0018] Above-mentioned denaturation polyester resin and an above-mentioned polyamine compound are made to react, and it has preferably 5-150 amide groups [ 10-50 ] still more preferably in [ two or more ] 1 molecule, and the acid number is 25 - 100 mgKOH/g preferably 15 to 150 mgKOH/g, for example, and polyester polyamide resin has 3000-80000, and polyester polyamide resin suitable for weight average molecular weight that is 8000-30000 preferably.

[0019] In addition, when an amide group is one or less piece among 1 molecule, and the pigment content powder engine performance is bad and exceeds 150 pieces, it is in the orientation for a water resisting property, weatherability, etc. to fall. Moreover, when the acid number is less than 15 mgKOH/g, it is hard coming to distribute to stability and the acid number exceeds 150 mgKOH/g in a water paint, it is in the orientation for a water resisting property etc. to fall.

[0020] Moreover, when weight average molecular weight is less than 3000, pigment content powder stability falls and weight average molecular weight exceeds 80000, there is orientation for water-dispersion to fall.

[0021] The polyester polyamide resin manufactured from the 1st production process explained above and the 2nd production process as resin for pigment agents of this invention is suitable.

[0022] In this invention, when using such polyester polyamide resin as a pigment agent for water paints, it is suitable to neutralize with a neutralizer so that it may distribute in water at dissolution or stability.

[0023] As a neutralizer, the hydroxide; ammonia of alkali metal, such as tertiary amine; potassium hydroxides, such as secondary amine; triethanolamines [, such as primary amine; diethanolamine, ], such as ethanolamine, and dimethylethanolamine, and a sodium hydroxide, etc. is mentioned as a typical thing, for example.

[0024] Neutralization processing can add a neutralizer or its aqueous solution to the above-mentioned polyester polyamide resin or its solution, and can be easily performed according to a conventional method. The amount used which turns into 0.5-1.5Eq preferably 0.2-2.0Eq as opposed to 1Eq of acid radicals in resin is suitable for a neutralizer.

[0025] When using it as an object for water paints, as for the pigment agent which consists of a neutralization object of the polyester polyamide resin of this invention, it is desirable to dilute with water and for solid content to use it preferably 20 to 60% of the weight as a water dispersion of 30 - 45% of the weight of a pigment agent, for example.

[0026] Further, if needed, water, a little surfactant, protective colloid, etc. can be added and the watercolor pigment dispersion liquid for water paints which used the pigment agent of this invention can be prepared the water dispersion of a pigment and a pigment agent, and by distributing this mixture with distributed equipments, such as a ball mill, and a roll mill, attritor, a paint shaker.

[0027] in addition -- although the mixed rate of a pigment and a pigment agent should just decide the optimal rate to be arbitration according to the class of pigment, the class of water paint, etc. --

usually -- per pigment 100 weight section (for example, the 1 - 2000 weight section) -- the 3 - 500 weight section is suitable preferably. Moreover, 10 - 60 % of the weight is suitable for the content of the pigment in watercolor pigment dispersion liquid preferably two to 90% of the weight, for example.

[0028] As a pigment used, the pigment usually used for coatings can use it without a limit especially. Specifically, the organic pigment of metallic flake pigment; nitroso \*\*, such as inorganic system pigment; aluminium powder, such as titanium oxide, an iron oxide, carbon black, ultramarine blue, the chrome yellow, zinc sulfide, cobalt blue, a barium sulfate, and a calcium carbonate, bronze powder, and zinc powder, a nitroglycerine system, a phthalocyanine system, an azo system, and condensation \*\*\*\*\* etc. is mentioned as a typical thing.

[0029] Thus, the watercolor pigment dispersion liquid containing a high-concentration pigment obtained have water soluble resin well-known from the former, such as polyester resin, and acrylic resin, a fluoro-resin, an epoxy resin, urethane resin, a polybutadiene resin, water-dispersion resin and emulsion resin, and a good miscibility, and they can use them for coloring of the water paint which consists of which resin widely. In addition, although it is wide range and the blending ratio of coal to the water paint of watercolor pigment dispersion liquid can be changed depending on a class, a coloring degree demanded of a pigment, generally it is appropriate to blend watercolor pigment dispersion liquid in the range of the 10 - 1000 weight section to the pitch 100 weight section of a water paint.

[0030]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention to details further. In addition, weight criteria show the "section" in an example and the example of a comparison, and "%."

The temperature up was carried out removing generation water over 5 hours to 230 degrees C, after teaching the 1,6-hexanediol 330.4 section, the neopentyl glycol 72.8 section and the dimethylol propanoic acid 98 section, the sebacic-acid 282.8 section, and the isophthalic acid 232.4 section to example 1 agitator, the thermometer, and the container equipped with the water sharing machine and carrying out a temperature up to them over 1 hour to 150 degrees C. The dehydration condensation reaction was continued until the acid number (it measures based on JIS K 6901 4.3) became 50 mgKOH/g at this temperature, and the polyester resin (weight average molecular weight 1000 (it measures based on ASTM D 3536-91)) of hydroxyl value (it measures based on JIS K 0070 7) 180 mgKOH/g was manufactured. Subsequently, after cooling to 150 degrees C, the succinic-anhydride 200 section was added. The reaction was continued and denaturation polyester resin was manufactured until it carried out the temperature up of the reaction temperature over 1 hour so that it might become 170 degrees C, and it became acid-number 120 mgKOH/g.

[0031] Subsequently, after cooling to 130 degrees C, the triethylene glycol diamine 135 section was added. The temperature up was carried out after addition, removing generation water over 3 hours to 220 degrees C, it reacted by this \*\* further for 2 hours, and 12 amide group numbers in 1 molecule (theoretical calculated value), acid-number 40 mgKOH/g, and the polyester polyamide resin of weight average molecular weight (it measures based on ASTM D 3536-91) 20000 were manufactured. After having cooled this resin solution at 150 degrees C, diluting with the ethylene-glycol-monobutyl-ether 100 section and adding the n-butanol 50 section at 80 more degrees C, the N,N-dimethylethanolamine 68 section as a neutralizer and the deionized water 2200 section were added, and the water dispersion of the pigment agent containing the neutralization object of polyester polyamide resin was obtained. This water dispersion was transparence liquid which has pH7.3 and has 35% of nonvolatile matters.

[0032] After teaching the 1,6-hexanediol 177 section, the neopentyl glycol 104 section and the dimethylol propanoic acid 85 section, the dimer acid 560 section, and the isophthalic acid 166 section to example 2 agitator, the thermometer, and the container equipped with the water sharing machine and carrying out a temperature up to them over 1 hour to 150 degrees C, the temperature up was carried out removing generation water over 5 hours to 230 degrees C. The dehydration condensation reaction was continued until the acid number became 40 mgKOH/g at this temperature, and the polyester resin (weight average molecular weight 1200) of hydroxyl value 130 mgKOH/g was manufactured. Subsequently, after cooling to 150 degrees C, the succinic-anhydride 180 section

was added. The temperature up of the reaction temperature was carried out over 1 hour so that it might become 170 degrees C, the reaction was continued until it became acid-number 110 mgKOH/g, and denaturation polyester resin was manufactured. Subsequently, after cooling to 130 degrees C, meta-xylene diamine 110 section addition was carried out. The temperature up was carried out after addition, removing generation water over 3 hours to 220 degrees C, it reacted by this \*\* further for 2 hours, and 15 amide group numbers in 1 molecule, acid-number 35 mgKOH/g, and the polyester polyamide resin of weight average molecular weight 30000 were manufactured. This resin solution was cooled at 150 degrees C, and it diluted with the ethylene-glycol-monobutyl-ether 120 section, and further, after adding the n-butanol 100 section at 80 degrees C, the N,N-dimethylethanolamine 60 section as a neutralizer and the deionized water 2000 section were added, and the water dispersion of the pigment agent which consists of a neutralization object of polyester polyamide resin was obtained. This water dispersion was transparence liquid which has pH7.3 and 36% of nonvolatile matters.

After teaching the poly caprolactone diol ("plaque cel 205U": Daicel Chemical Industries trade name) 530 section, the neopentyl glycol 104 section and the dimethylol propanoic acid 67 section, the adipic-acid 146 section, and the isophthalic acid 83 section to the container equipped with example 3 agitator, the thermometer, and the water sharing machine and carrying out a temperature up to it over 1 hour to 150 degrees C, the temperature up was carried out removing generation water over 5 hours to 230 degrees C. The dehydration condensation reaction was continued until the acid number became 37 mgKOH/g at this temperature, and the polyester resin (weight average molecular weight 1300) of hydroxyl value 125 mgKOH/g was manufactured. Subsequently, it cooled to 150 degrees C and the succinic-anhydride 150 section was added the back. The temperature up was carried out over 1 hour so that it might become the reaction temperature of 170 degrees C, the reaction was continued until it became acid-number 110 mgKOH/g, and denaturation polyester resin was manufactured. Subsequently, after cooling to 130 degrees C, the tripropylene glycol diamine 150 section was added. The temperature up was carried out after addition, removing generation water over 3 hours to 220 degrees C, further, it reacted at 220 degrees C for 2 hours, and ten amide group numbers in 1 molecule, acid-number 40 mgKOH/g, and the polyester polyamide resin that has weight average molecular weight 25000 were manufactured. This resin solution was cooled at 150 degrees C, and it diluted with the ethylene-glycol-monobutyl-ether 150 section, and further, after adding the n-butanol 50 section at 80 degrees C, the N,N-dimethylethanolamine 65 section as a neutralizer and the deionized water 1500 section were added, and the water dispersion of the pigment agent which consists of a neutralization object of polyester polyamide resin was obtained. This water dispersion was transparence liquid which has pH8.2 and 40% of nonvolatile matters.

[0033] After teaching the "plaque cel 205U" 150 section, dimethylol butanoic acid 50 section and the adipic-acid 219 section, neopentyl glycol 104 section, 1, and 6-hexandiol 59 section to example 4 agitator, the thermometer, and the container equipped with the water sharing machine and carrying out a temperature up to them over 1 hour to 150 degrees C, the temperature up was carried out removing generation water over 5 hours to 230 degrees C. Dehydration was continued until the acid number became 37 mgKOH/g at this temperature, and the polyester resin (weight average molecular weight 1300) of hydroxyl value 125 mgKOH/g was manufactured. Subsequently, after cooling to 150 degrees C, the phthalic anhydride 150 section was added. The temperature up of the reaction temperature was carried out so that it might become 180 degrees C over 1 hour, the reaction was continued until it became acid-number 115 mgKOH/g, and denaturation polyester resin was manufactured. Subsequently, after cooling to 130 degrees C, the tripropylene glycol diamine 112 section was added. The temperature up was carried out after addition, removing generation water over 3 hours to 220 degrees C, further, it reacted at 220 degrees C for 2 hours, and 11 amide group numbers in 1 molecule, acid-number 40 mgKOH/g, and the polyester polyamide resin that has weight average molecular weight 15000 were manufactured. This resin was cooled at 150 degrees C, and it diluted with the ethylene-glycol-monobutyl-ether 55 section, and further, after adding the n-butanol 30 section at 80 degrees C, the N,N-dimethylethanolamine 43 section as a neutralizer and the deionized water 1300 section were added, and the water dispersion of the pigment agent which consists of a neutralization object of polyester polyamide resin was obtained. This water dispersion was transparence liquid which has pH8.0 and 35% of nonvolatile matters.



[0034] It warmed at 100 degrees C, adding and agitating the butyl-cellosolve 45 section to the reactor equipped with example of comparison 1 reflux condenser, and the agitator. Next, the mixed solution of the methyl methacrylate 20 section, the butyl acrylate 25 section, the hydroxyethyl methacrylate 2.5 section, the acrylic-acid 2.5 section, and the t-butyl PEROKISHI-2-ethylhexanoate 1.5 section was dropped over 3 hours by this \*\*, carried out the temperature up to 105 degrees C after that, and was maintained for 2 hours, and the reaction was terminated. Next, the mixed liquor of the N,N-dimethylethanolamine 1.8 section and the deionized water 85 section was added at 60 degrees C in 1 hour after cooling to 60 degrees C.

[0035] The obtained acrylic resin (acid-number 47 mgKOH/g) water dispersion was transparency liquid which has pH8.0 and 50% of nonvolatile matters.

After teaching the 1,6-hexanediol 177 section, the neopentyl glycol 104 section, the dimethylol propanoic acid 40 section, the dimer acid 560 section, and the isophthalic acid 166 section to example of comparison 2 agitator, the thermometer, and the container equipped with the water sharing machine and carrying out a temperature up to them over 1 hour to 150 degrees C, the temperature up was carried out removing generation water over 5 hours to 230 degrees C.

Dehydration condensation reaction \*\*\*\* and polyester resin (weight average molecular weight 3500) were manufactured until it became acid-number 20 mgKOH/g at this temperature. Subsequently, after cooling to 150 degrees C, the succinic-anhydride 65 section was added. The temperature up of the reaction temperature was carried out over 1 hour so that it might become 170 degrees C, and reaction \*\*\*\* and denaturation polyester resin were manufactured until it became acid-number 35 mgKOH/g. Subsequently, it cooled at 80 degrees C and diluted with the ethylene-glycol-monobutyl-ether 120 section, and further, after adding the n-butanol 60 section at 80 degrees C, the N,N-dimethylethanolamine 45 section as a neutralizer and the deionized water 1700 section were added, and the water dispersion which consists of a neutralizer of polyester resin was obtained. This water dispersion was transparency liquid which has pH7.3 and 40% of nonvolatile matters.

[0036] The water dispersion and pigment which were obtained in the example 1 of reference - the 12 above-mentioned examples, and the example of a comparison were mixed by the blending ratio of coal (unit "the section") indicated to tables 1-2, water was added, distribution was performed for 2 hours using the paint shaker disperser, and the pigment water dispersion was obtained. The description of this pigment water dispersion was shown in tables 1-2. Next, after mixing pigment dispersion liquid in commercial aquosity acrylic-melamine resin system clear coatings by the blending ratio of coal (unit "the section") indicated to tables 1-2, it applied and heated to the glass plate for 20 minutes at 150 degrees C continuously by the 6-mil applicator, and the coloring paint film was obtained. The surface gloss of this paint film was shown in tables 1-2.

	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5	参考例 6	参考例 7
〈顔料水分散液の配合〉							
実施例 1	10	10	10				
実施例 2				10	10		
実施例 3						10	
実施例 4							10
酸化チタン白	100						
カーボンブラック		5		5			
フタロシアニンブルー			15		15	15	15
〈顔料水分散液の性状〉							
粒度 (μm) 注1	5>	5>	5>	5>	5>	5>	5>
分散安定性注2	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
混色安定性注3	良好						
〈塗料配合〉							
クリアー塗料	100	100	100	100	100	100	100
顔料水分散液	200	30	40	30	40	40	40
〈塗膜表面光沢〉注4	94	94	90	95	93	93	93

[0037] A table 1

	参考例8	参考例9	参考例10	参考例11	参考例12
〈顔料水分散液の配合〉					
比較例 1	10	10	10		
比較例 2				10	10
酸化チタン白	100			100	
カーボンブラック		5			
フタロシアニンブルー			15		15
〈顔料水分散液の性状〉					
粒度 (μm) 注1	5>	20	15	5>	15
分散安定性注2	良好	不良	不良	良好	不良
混色安定性注3	色分かれ				
〈塗料配合〉					
クリアー塗料	100	100	100	100	100
顔料水分散液	200	30	40	200	40
〈塗膜表面光沢〉注4	82	70	74	90	80

[0038] A table 2

[0039] notes 1) It is based on JIS K 5400 A law.

[0040] notes 2) Observe existence, such as sedimentation, for the distributed condition of a pigment water dispersion after two-week neglect at a room temperature as compared with an early thing.

[0041] notes 3) Observe a color separation condition after diluting the pigment water dispersion of the examples 1 and 2 of reference with deionized water until pigment concentration becomes 1



capacity %, respectively, mixing so that the capacity factor of titanium oxide white and carbon black may next become 8/2, putting this thing into a test tube and putting for two days at a room temperature. It mixes similarly about the pigment water dispersion of the examples 8 and 9 of reference, and a color separation condition is observed.

notes 4) A passage clear from the 60-degree mirror reflectivity tables 1-2, each pigment water dispersion of the example 1 of reference which used the pigment agent of this invention - the example 7 of reference had good pigment content powder stability, and did not have color separation, either. Moreover, the paint film of the coating which blended and manufactured those pigment water dispersions was high gloss.

[0042] The example 11 of reference and the example 12 of reference which used the polyester system pigment agent which, on the other hand, does not contain the example 8 of reference - the example 10 of reference, and amide group which used the conventional acrylic resin system pigment agent had pigment selectivity someday.

[0043]

[Effect of the Invention] The pigment agent of this invention has little amount of the organic solvent used, and ends; and is excellent in the dispersibility of a pigment, and there is little selectivity over a pigment, and it can be used suitable for water paints.

---

[Translation done.]